

C'D 08 JUL 2003
WIPO PCT

PCT/KR 03/01212
20/KR 19.06.2003
PCT/PTO 20 DEC 2005



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원 번호 : 10-2002-0034519
Application Number

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

출원 년 월 일 : 2002년 06월 20일
Date of Application JUN 20, 2002

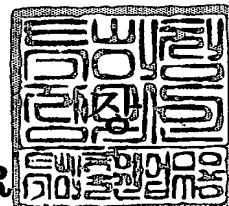
출원인 : 주식회사 포스코 외 1명
Applicant(s) POSCO, et al.



2003 년 06 월 19 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0001
【제출일자】	2002.06.20
【발명의 명칭】	지방족 폴리카보네이트 중합용 촉매의 제조 방법 및 이를 사용한 지방족 폴리카보네이트의 중합 방법
【발명의 영문명칭】	METHOD OF PREPARING CATALYST FOR POLYMERIZATION OF ALIPHATIC POLYCARBONATE AND METHOD OF POLYMERIZING ALIPHATIC POLYCARBONATE USING SAME
【출원인】	
【명칭】	주식회사 포스코
【출원인코드】	1-1998-004076-5
【출원인】	
【명칭】	학교법인 포항공과대학교
【출원인코드】	2-1999-900096-8
【대리인】	
【명칭】	유미특허법인
【대리인코드】	9-2001-100003-6
【지정된변리사】	오원석
【포괄위임등록번호】	2001-041996-3
【포괄위임등록번호】	2001-042214-3
【발명자】	
【성명의 국문표기】	문승재
【성명의 영문표기】	MOON, SEUNG JAE
【주민등록번호】	571127-1626510
【우편번호】	790-360
【주소】	경상북도 포항시 남구 동촌동 5번지 포항제철소내
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이문호
【성명의 영문표기】	REE, MOON HOR
【주민등록번호】	540817-1066928

【우편번호】	790-784
【주소】	경상북도 포항시 남구 효자동 산 31번지 포항공과대학교 화학과
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김종성
【성명의 영문표기】	KIM, JONG SUNG
【주민등록번호】	710204-1031310
【우편번호】	790-784
【주소】	경상북도 포항시 남구 효자동 산 31번지 포항공과대학교 화학과
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김기수
【성명의 영문표기】	KIM, KIE S00
【주민등록번호】	631218-1450734
【우편번호】	790-784
【주소】	경상북도 포항시 남구 효자동 산 31번지 포항공과대학교 화학과
【국적】	KR
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다. 대 리인 인 (인) 유미특허법
【수수료】	
【기본출원료】	17 면 29,000 원
【가산출원료】	0 면 0 원
【우선권주장료】	0 건 0 원
【심사청구료】	0 항 0 원
【합계】	29,000 원
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】**【요약】**

본 발명은 지방족 폴리카보네이트 중합용 촉매의 제조 방법 및 이를 사용한 지방족 폴리카보네이트의 중합 방법에 관한 것으로서, 상기 촉매의 제조 방법은 디카르복실산 전구체와 아연 전구체를 가압 조건 하에서 산화 반응시키는 공정을 포함한다.

상기 방법으로 제조된 촉매는 단결정 형태로써, 촉매 활성이 높다. 또한 본 발명의 촉매 제조 방법은 기존의 촉매 제조시 사용하던 유기 용매 대신에 물을 사용하여 제조 공정의 환경 친화성을 높일 수 있어, 산업적 응용과 함께 이산화탄소에 의한 대기오염 및 기후 변화 현상을 억제시킬 수 있는 지방족 폴리카보네이트의 공중합용 촉매를 높은 효율과 청정 방법으로 제조할 수 있다.

【대표도】

도 1

【색인어】

폴리카보네이트, 촉매, 공중합, 단결정

【명세서】**【발명의 명칭】**

지방족 폴리카보네이트 중합용 촉매의 제조 방법 및 이를 사용한 지방족 폴리카보네이트의 중합 방법{METHOD OF PREPARING CATALYST FOR POLYMERIZATION OF ALIPHATIC POLYCARBONATE AND METHOD OF POLYMERIZING ALIPHATIC POLYCARBONATE USING SAME}

【도면의 간단한 설명】

도 1 및 도 2는 본 발명의 실시예 1의 방법으로 제조된 촉매의 광학현미경 사진.

도 3 및 4는 본 발명의 실시예 1의 방법으로 제조된 촉매의 SEM 사진.

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

<3> 본 발명은 지방족 폴리카보네이트 중합용 촉매의 제조 방법 및 이를 사용한 지방족 폴리카보네이트의 중합 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 높은 촉매 활성을 나타내는 지방족 폴리카보네이트 중합용 촉매의 제조 방법에 관한 것이다.

<4> 산업활동에 의해 배출되는 대기오염원 중에서 이산화탄소는 인류의 생존을 위협하는 기후변화의 원인으로 밝혀져 세계 각국은 UN의 기후 협약기구를 중심으로 이산화탄소 방출량을 감소시키기 위해 노력하고 있다. 따라서 이산화탄소를 탄소원으로 활용하여 아연 함유 촉매 하에서 에폭사이드와 반응시켜 지방족 폴리카보네이트를 제조하는 방법은 지구환경의 보호와 자원활용의 큰 의미를 가지고 있다.

- <5> 상기 지방족 폴리카보네이트는 필름이나 입자형태로 성형이 가능하며 세라믹 바인더, 증발형 주형, 접착제 등의 많은 분야에 응용성을 갖고 있다. 그러나, 이산화탄소의 반응성이 낮아 상기 지방족 폴리카보네이트의 제조 수율이 낮다. 따라서, 이러한 방법을 산업적으로 이용하기에는 한계가 있어, 지방족 폴리카보네이트의 제조 수율을 증가시키기 위한 높은 효율의 촉매 개발이 절실히 필요하다.
- <6> 이산화탄소와 에폭사이드로부터 지방족 폴리카보네이트를 제조하는 방법은 이노우에(Inoue)에 의해 처음 보고되었고 선행 기술의 자세한 설명은 예를 들어, 미국 특허 공보 제 3,585,168 호에 기재되어 있다.
- <7> 이노우에 방법은 촉매로 디에틸아연과 활성 수소를 포함하는 화합물(예: 물, 디카르복실산, 이수산화페놀)을 반응시켜 얻으며 전형적인 촉매 그램당 수율은 2.0에서 10.0 그램 정도이다. 이들 촉매는 안정성 및 수분 또는 다른 촉매독에 대한 민감성 때문에 사용 및 보관의 어려움이 있으며 수율 또한 낮아 다른 촉매계에 대한 연구가 계속되었다.
- <8> 소가(Soga)에 의해 보고된 아연 디카르복실산 에스테르(*Polymer J.* 13(4), 407(1981))는 이산화탄소와 프로필렌옥사이드의 공중합에 매우 효과적인 촉매이며 디에틸아연의 경우와 같은 취급의 어려움이 없는 안정한 화합물로 가장 상업화 가능성이 높은 촉매 후보 물질이다.
- <9> 모티카(Motika, 미국 특허 공보 제 5026676호)에 따른 아연 디카르복실산 에스테르의 제조방법은 산화아연과 디카르복실산을 유기 용매 하에 반응시켜 제조한

다. 아연 디카르복실산 에스테르 중에서 특히, 글루타릭산(Glutaric acid)과 아디픽산(adipic acid)의 축매 활성이 가장 뛰어나며, 이때 얻어진 축매에 의한 지방족 폴리카보네이트의 축매 그램당 수율은 2-26 그램정도이다.

<10> 아연 디카르복실산 에스테르는 여러 가지 아연 전구체에 의해서도 제조가 가능하고 결정성이 높을수록 축매 그램당 수율이 높은 것으로 보고되었다(Ree. et al. *J. Polym. Sci: Part A: Polym. Chem.* 37, 1863 (1999)).

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<11> 본 발명은 아연 디카르복실산 에스테르 축매 그램당 지방족 폴리카보네이트의 제조 수율을 증가시키기 위한 것으로서, 본 발명의 목적은 축매 효율이 높은 지방족 폴리카보네이트 중합용 축매의 제조 방법을 제공하는 것이다.

<12> 본 발명의 다른 목적은 상기 축매를 사용하여 지방족 폴리카보네이트를 고 수율로 제조할 수 있는 지방족 폴리카보네이트의 중합 방법을 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

<13> 본 발명은 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 디카르복실산 전구체와 아연 전구체를 가압 조건 하에서 산화 반응시키는 공정을 포함하는 지방족 폴리카보네이트 중합용 축매의 제조 방법을 제공한다.

<14> 본 발명은 또한 디카르복실산 전구체와 아연 전구체를 가압 조건 하에서 산화 반응시키는 공정으로 제조된 축매 존재 하에 알킬옥사이드와 이산화탄소를 공중합시키는 공정을 포함하는 지방족 폴리카보네이트의 중합 방법을 제공한다.

<15> 이하 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

<16> 본 발명은 지방족 폴리카보네이트를 제조하는데 사용하기 위한 높은 촉매 효율을 갖는 아연 함유 촉매를 제조하는 방법에 관한 것이다.

<17> 본 발명의 아연 함유 촉매의 제조 방법은 디카르복실산 전구체와 아연 전구체를 가압 조건 하에서 산화 반응시키는 공정으로 구성된다. 이 방법의 일 예를 하기 반응식 1에 나타내었다. 하기 반응식 1에 나타난 것처럼, 이 반응은 디카르복실산의 전구체를 압력 조건 하에서 산화시켜, 아연 전구체와 착화합물을 형성시키는 수열 반응이다.

<18> [반응식 1]



<20> 상기 반응식 1에서, R은 $(\text{CH}_2)_x$ (여기에서, x는 0 내지 10의 정수)로서, 예를 들어 페닐, 나프톨릴(naphthaloyl)이다.

<21> 상기 반응에 사용될 수 있는 아연 전구체로는 아연아세트산 에스테르, 수산화아연, 니트로화 아연(zinc nitrite), 과염소산화 아연, 산화 아연, 황산화 아연, 이수화 초산화아연, 또는 육수화 질산화아연(hexahydrate zinc nitrate) 등을 들 수 있다. 더욱 바람직한 아연 전구체로는 리간드에 의한 치환이 용이한 아연아세트산 에스테르, 수산화아연, 니트로화 아연, 과염소산화 아연, 산화 아연 또는 황산화 아연 아연 등이 있다.

<22> 상기 디카르복실산 전구체로는 지방족의 양말단에 할로젠, 시안, 알데히드 또는 무수화기를 포함하는 화합물을 사용할 수 있으며, 이러한 예로는 이수산화기를 가진 지방족 화합물, 이수산화 방향족 화합물, 이할로젠화 알칸, 이할로젠화 방향족 화합물, 이시아기를 가진 지방족 화합물, 방향족 디니트릴 화합물, 이아미드기를 가진 지방족 화합물 또는 디알데히드기를 가진 지방족 화합물을 사용할 수 있다.

<23> 상기 지방족 화합물의 예로는 에틸렌글리콜, 프로판디올, 부탄디올, 펜탄디올, 헥산디올, 옥탄디올, 데칸디올, 도데칸디올 등이 있으며, 상기 이수산화 방향족화합물의 예로는 1,2-벤젠디메탄올, 1,3-벤젠디메탄올, 1,4-벤젠디메탄올, 1,2-나프탈렌 디메탄올, 1,3-나프탈렌 디메탄올, 1,4-나프탈렌 디메탄올, 1,5-나프탈렌 디메탄올, 1,7-나프탈렌 디메탄올, 1,8-나프탈렌 디메탄올, 2,3-나프탈렌 디메탄올, 2,5-나프탈렌 디메탄올, 2,6-나프탈렌 디메탄올, 2,7-나프탈렌 디메탄올 등이 있다. 또한, 상기 이할로젠화 알칸으로는 1,2-디브로모에탄, 1,2-디클로로에탄, 1,3-디브로모프로판, 1,3-디클로로프로판, 1,4-디브로모부탄, 1,4-디클로로부탄, 1,5-디브로모펜탄, 1,5-디클로로펜탄, 1,6-디클로로헥산, 1,6-디브로모헥산, 1,8-디브로모옥탄, 1,8-디클로로옥탄, 1,10-디클로로데칸, 1,10-디브로모데칸 등이 있으며, 상기 이할로젠화 방향족 화합물의 예로는 α, α' -디클로로-o-자일렌, α, α' -디클로로-m-자일렌, α, α' -디클로로-p-자일렌, α, α' -디브로모-o-자일렌, α, α' -디브로모-m-자일렌, α, α' -디브로모-p-자일렌 등이 있다. 상기 이시안기를 가진 지방족 화합물로는 옥살노니트릴, 말론노니트릴, 숙시노니트릴, 글루타노니트릴, 아디포니트릴, 1,5-펜탄 디니트릴, 1,6-헥산 디니트릴, 1,8-옥탄 디니트릴, 1,10-데칸 디니트릴이 있고, 상기 방향족 디니트릴의 예로는 1,2-벤젠 디니트릴, 1,3-벤젠 디니트릴, 1,4-벤젠 디니트릴, 1,2-나프탈렌 디니트릴, 1,3-나프탈렌 디니트릴, 1,4-나프탈렌 디니트릴, 1,5-나프탈렌 디니트릴, 1,7-나프탈렌 디니트릴, 1,8-나프탈렌 디니트릴, 2,3-나프탈렌 디니트릴, 2,5-나프탈렌 디니트릴, 2,6-나프탈렌 디니트릴, 2,7-나프탈렌 디니트릴 등이 있다. 상기 이아미드기를 가진 지방족 화합물로는 옥살이미드, 말론이미드, 숙신이미드, 글루타이미드, 아디팍이미드, 1,5-다이미드펜탄, 1,6-다이미드헥산, 1,8-다이미드옥탄, 1,10-다이미드데칸 등이 있고, 상기 디알데히

드기를 가진 지방족 화합물로는 옥사릭디알데히드, 말론닉디알데히드, 숙신닉디알데히드, 글루타릴디알데히드, 아디픽디알데히드, 1,5-디알데히드펜탄, 1,6-디알데히드헥산, 1,8-디알데히드옥탄, 1,10-디알데히드데칸 등을 들 수 있다.

<24> 더욱 바람직한 디카르복실산 전구체로는 펜탄디올, 헥산디올, 1,5-디브로모펜탄, 1,5-디클로로펜탄, 1,6-디클로로헥산, 1,6-디브로모헥산, 글루타노니트릴, 아디포니트릴, 글루타이미드, 아디픽이미드, 글루타릴디알데히드, 아디픽디알데히드 등이 있다.

<25> 상기 아연 전구체와 디카르복실산 전구체의 혼합 비율은 1:10 내지 10:1의 중량 비율이 적당하며, 1:3 내지 3:1의 비율이 더욱 바람직하다. 상기 반응은 물, 종기는 증류수에서 실시하며, 즉, 상기 혼합물을 물에 녹인 후 가압 반응기에 부가한다. 이때 물에 대한 두 전구체의 비율은 0.1 내지 50 부피%이며 바람직하기로는 1 내지 10 부피%이다.

<26> 이후 상기 가압 반응기를 120 내지 180℃로 가열하여, 증류수가 기화되어 생기는 자연 압력 조건을 유지한다. 이 조건에서 1 시간 내지 40 시간, 바람직하기로는 20 시간 내지 40 시간 동안 가열을 지속하여 아연 함유 촉매, 즉 아연 디카르복실산 에스테르를 제조한다. 일반적으로 공지되어 있는 것처럼, 상기와 같은 수열 반응 조건을 이용할 경우 일반적인 조건에서 얻을 수 없는 결정 상태의 결과물을 제조할 수 있는 것으로 알려져 있다.

<27> 이어서, 얻어진 촉매를 일반적인 수세 공정을 실시하여 순도를 증가시킨다. 가압 반응기를 실온으로 냉각시킨 후 투명한 단결정의 형태로 얻어진 침전물을 여과를 통해

얻은 후 증류수와 아세톤으로 수차례 세척하여 결과물을 얻었다. 얻어진 결과물은 상온의 진공 건조 오븐에서 건조시킨다.

<28> 이 방법으로 제조된 본 발명의 아연 디카르복실산 에스테르는 규칙적인 배열을 가지고 있는 내부 구조에 의해 유도된 균일한 표면 구조를 갖는 단결정의 형태로 얻어진다. 이러한 표면 구조의 균일성에 의해 이산화탄소와 알킬 옥사이드의 공중합 반응에 대해 기존 촉매에 비해 높은 촉매 활성을 나타낼 수 있다. 또한, 상기 단결정의 형태로 인해 공중합 반응시 일정한 수율과 일정한 분자량 분포의 지방족 폴리카보네이트를 제조할 수 있다. 아울러, 촉매 제조시 용매로 물을 사용하므로 기존 제조방법에서 사용하는 대표적인 용매인 톨루엔 등의 유기 용매를 사용하지 않아 제조 공정의 환경 친화성이 높아진다.

<29> 상기 아연 디카르복실산 에스테르를 촉매로 사용하여 지방족 폴리카보네이트를 제조하는 방법은 당해 분야에 널리 알려져 있어 상세한 설명은 생략하나, 본 명세서에서는 대표적인 일 예를 들어 설명한다. 먼저 제조된 촉매를 분쇄하고, 이 분쇄된 촉매를 알킬 옥사이드에 첨가한다. 이어서, 이산화탄소를 소정 압력(예를 들어, 300psi)으로 공급한 다음, 공중합반응을 실시한다. 공중합 반응이 완결되면, 반응 혼합물에 메틸렌 클로라이드 등의 유기용매를 부가한 후, 묽은 염산 용액으로 수차례 세척해낸다. 이후, 증류수로 수차례 세척하여 얻어진 결과물을 메탄올을 이용하여 침전물을 얻는다. 얻어진 침전물을 상온의 진공건조 오븐에서 건조하여 지방족 폴리카보네이트를 제조한다.

<30> 상기 공중합 반응은 별도의 유기용매 없이 또는 1,4-디옥산, 톨루엔, 벤젠, 메틸렌 클로라이드, 사이클로헥산 등과 같은 유기용매 존재 하에서 진행한다. 공중합 반응시 별도의 유기용매를 사용하지 않는 경우에는 공중합 반응에 참여하지 않은 과잉의 알킬

옥사이드, 지방족 고리형 에스테르를 반응용매로서 사용할 수도 있다. 그리고 공중합 반응이 종결된 다음, 남아 있는 알킬 옥사이드와 지방족 고리형 에스테르는 회수하여 재 사용가능하다.

<31> 상기 방법에 따라 형성된 지방족 폴리카보네이트는 분자량이 500 내지 5×10^6 인 것이 바람직한데, 그 이유는 이 범위일 때 화학적 성질, 물리적 성질 및 가공성을 조절하기가 용이하기 때문이다.

<32> 이하, 본 발명을 실시예를 들어 설명하기로 하되, 본 발명이 하기 실시예로만 한정되는 것은 아니다.

<33> <실시예 1>

<34> (촉매의 제조)

<35> 과염소산화 아연 1g과 글루타로니트릴 0.25g을 증류수 24ml에 용해하였다. 이 용액을 테프론으로 내부 처리된 가압 반응기에 부가하였다. 이어서, 가압 반응기를 완전히 설치한 다음 160℃로 가열하여 40시간 동안 반응시켰다.

<36> 반응이 종결되면, 실온으로 냉각시킨 후 도 1 내지 4에 나타낸 것과 같이 투명한 결정 형태의 결과물을 여과를 통해 분리하고, 증류수와 아세톤으로 3회 이상 세척하였다. 도 1 및 도 2는 제조된 촉매의 광학현미경 사진이고, 도 3 및 4는 SEM 사진이다. 도 1 내지 4에서 볼 수 있듯이 제조된 촉매는 투명하고 반짝이는 결정 구조를 갖음을 알 수 있다.

<37> 세척된 화합물을 50℃/5mmHg의 진공으로 잔여 용매를 제거하여 0.8g의 촉매를 제조하였다. 촉매의 원소분석 결과는 다음과 같다. C: 30.72 %, H: 3.08 %, O: 32.52%.

<38> (지방족 폴리카보네이트 중합반응)

<39> 질소 분위기하의 글로브 박스(glove box)내의 가압 반응기에 상기에서 제조한 촉매 1g을 분쇄하여 부가한 다음, 프로필렌 옥사이드 100 ml를 부가하였다. 이후, 가압 반응기를 완전히 설치한 다음, 이산화탄소를 300psi의 압력으로 주입하였다. 얻어진 반응 혼합물을 60℃를 유지하면서 40시간동안 반응시켰다.

<40> 반응이 종결되면, 이산화탄소를 제거한 다음, 반응 혼합물에 메틸렌 클로라이드를 가하여 회석시켰다. 반응 혼합물을 묽은 염산으로 3회 이상 세척하고 증류수로 세척한 다음, 반응 혼합물내의 촉매를 제거하였다. 촉매 제거가 완료되면 메틸렌 클로라이드를 증발시킨 후, 메탄올을 이용하여 침전물을 형성하였다. 얻어진 침전물을 여과 및 건조하여 프로필렌카보네이트중합체 50g을 얻었다.

<41> 적외선과 핵자기 공명 분광법을 이용한 분석에서 상기의 결과물은 1:1 몰비의 프로필렌옥사이드와 이산화탄소의 공중합체임을 나타냈다.

<42> <실시예 2~4>

<43> 반응 시간을 하기 표 1에 나타낸 것과 같이 변경한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 촉매를 제조하였다. 제조된 촉매의 수율 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

<44> 【표 1】

	반응 시간	촉매 수율
실시예 2	10 시간	23%
실시예 3	20 시간	52%
실시예 4	30 시간	67%

<45> <실시예 5>

- <46> 과염소산화 아연 1g과 글루타로니트릴 0.5g을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 아연글루타릭산 에스테르 촉매 0.75g을 얻었다.
- <47> (프로필렌카보네이트 중합반응)
- <48> 상기에서 제조한 촉매를 이용하여 상기 실시예 1과 같은 방법으로 프로필렌카보네이트 중합반응을 실시하여 중합체 41g을 얻었다.
- <49> <실시예 6>
- <50> 아디포니트릴 0.29g을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 아연아디펙산 에스테르 촉매 0.71g을 얻었다.
- <51> (프로필렌카보네이트 중합반응)
- <52> 상기에서 제조한 촉매를 이용하여 상기 실시예 1과 같은 방법으로 프로필렌카보네이트 중합반응을 실시하여 중합체 12g을 얻었다.
- <53> 상기
- <54> <비교예 1>
- <55> 반응 온도를 110℃로 유지한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하였다. 이 경우에는 단결정의 결과물이 제조되지 않고 흰색 분말이 제조되었다.
- <56> <비교예 2>
- <57> 아연 전구체로 염화 아연을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하였다. 이 경우에는 단결정의 결과물이 제조되지 않고 흰색 분말이 제조되었다.

<58> <비교예 3>

<59> 용매로 에탄올 20ml와 증류수 4ml를 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하였다. 이 경우에는 단결정의 결과물이 제조되지 않고 흰색 분말이 제조되었다.

<60> 결과적으로 상기 비교예 1 내지 3의 방법으로 제조된 화합물은 모두 비정질 형태임에 따라 이 화합물을 촉매로 사용하여 지방족 폴리카보네이트를 제조할 경우 그 수율이 실시예 1 내지 6에 비하여 그 수율이 낮을 것을 예측할 수 있다.

【발명의 효과】

<61> 상기한 바와 같이, 본 발명의 제조 방법은 단결정 형태의 촉매를 제조할 수 있으며, 이 촉매는 높은 결정성으로 인해 촉매 활성이 높고, 제조 공정에서 유기 용매를 사용하지 않는 청정 방법을 채택하여 지방족 폴리카보네이트제조에 상업화촉매로 사용가능하다. 이때 얻어지는 폴리카보네이트는 필름이나 입자형태로 성형이 가능하며 세라믹 바인더, 증발형 주형, 접착제 등의 많은 분야에 응용가능하다. 또한 이 고분자는 이산화탄소를 단량체로 이용하고 있기 때문에 이산화탄소의 재활용을 통하여 이산화탄소에 의한 대기오염 및 기후 변화 현상을 억제시킬 수 있는 효과를 갖고 있다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

디카르복실산 전구체와 아연 전구체를 가압 조건 및 물 중에서 산화 반응시키는 공정을 포함하는 지방족 폴리카보네이트 중합용 촉매의 제조 방법.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서, 상기 아연 전구체와 디카르복실산 전구체의 당량비가 1:3 내지 3:1인 제조 방법.

【청구항 3】

제 1 항에 있어서, 상기 산화 반응 공정은 120 내지 180℃에서 실시하는 것인 제조 방법.

【청구항 4】

제 1 항에 있어서, 상기 물에 대한 상기 디카르복실산 전구체와 아연 전구체의 비율이 각각 0.1 내지 50 부피%인 제조 방법.

【청구항 5】

제 4 항에 있어서, 상기 물에 대한 상기 디카르복실산 전구체와 아연 전구체의 비율이 각각 1 내지 10 부피%인 제조 방법.

【청구항 6】

제 1 항에 있어서, 상기 아연 전구체는 아연아세트산 에스테르, 수산화 아연, 니트로화 아연, 과염소산화 아연, 산화아연 및 황산화 아연으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 제조 방법.

【청구항 7】

제 1 항에 있어서, 상기 디카르복실산 전구체로는 펜탄디올, 헥산디올, 1,5-디브로모펜탄, 1,5-디클로로펜탄, 1,6-디클로로헥산, 1,6-디브로모헥산, 글루타노니트릴, 아디포니트릴, 글루타이미드, 아디펙이미드, 글루타릴디알데이드 및 아디펙디알데히드로 이루어진 군에서 선택되는 것인 제조 방법.

【청구항 8】

디카르복실산 전구체와 아연 전구체를 가압 조건 및 물 중에서 산화 반응시키는 공정으로 제조된 촉매 존재 하에 알킬옥사이드와 이산화탄소를 공중합시키는

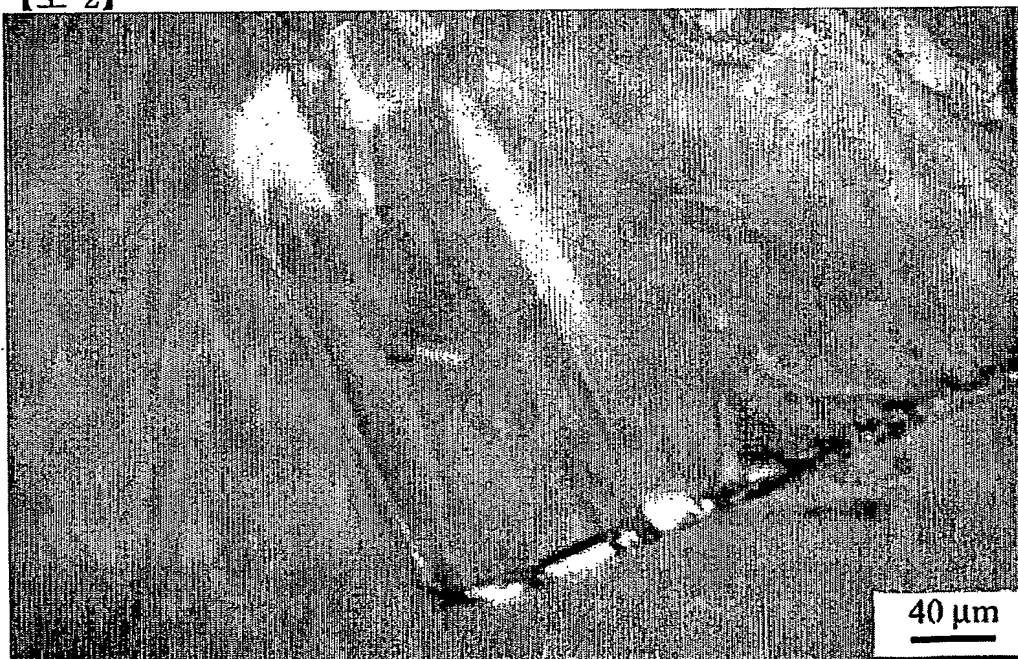
공정을 포함하는 지방족 폴리카보네이트의 중합 방법.

【도면】

【도 1】

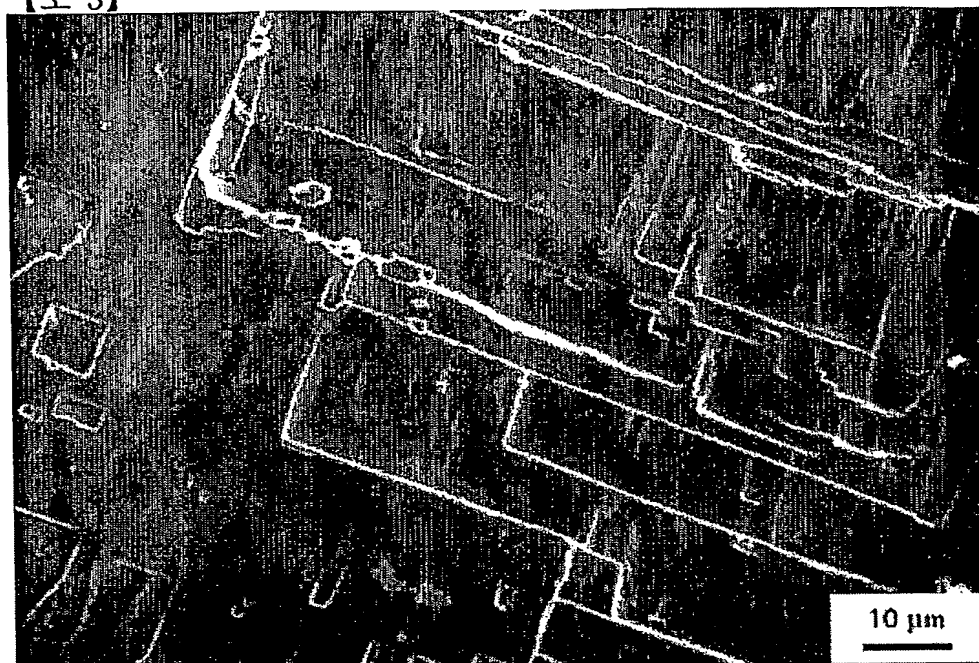


【도 2】



BEST AVAILABLE COPY

【도 3】



【도 4】



BEST AVAILABLE COPY